

F6

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3707446号

(P3707446)

(45) 発行日 平成17年10月19日(2005.10.19)

(24) 登録日 平成17年8月12日(2005.8.12)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F I

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C

C 0 9 K 11/08

C 0 9 K 11/08

B

C 0 9 K 11/62

C 0 9 K 11/08

J

C 0 9 K 11/88

C 0 9 K 11/62

C P A

C 0 9 K 11/88

C Q E

請求項の数 5 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2002-153447 (P2002-153447)  
 (22) 出願日 平成14年5月28日 (2002.5.28)  
 (65) 公開番号 特開2003-347588 (P2003-347588A)  
 (43) 公開日 平成15年12月5日 (2003.12.5)  
 審査請求日 平成15年3月24日 (2003.3.24)

前置審査

(73) 特許権者 000002130  
 住友電気工業株式会社  
 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号  
 (74) 代理人 100079887  
 弁理士 川瀬 茂樹  
 (72) 発明者 藤原 伸介  
 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号住  
 友電気工業株式会社大阪製作所内  
 審査官 土屋 知久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 白色発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

波長410nm～460nmの青色光を発光するInGa<sub>x</sub>N系LEDと、Al、In、Ga、Cl、Br、Iのうち少なくとも1つの元素の不純物を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度で含み、ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>の組成比をx、ZnSeの組成比を(1-x)とし、xを0.1～0.4にしたZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>結晶からなる塊状の蛍光板を含み、InGa<sub>x</sub>N系LEDの青色発光の一部を塊状ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>結晶蛍光板によって波長570nm～580nmの黄色光に変換し、InGa<sub>x</sub>N系LEDの410nm～460nmの青色光と蛍光板の570nm～580nmの黄色光を混ぜ合わせることによって白色を合成することを特徴とする白色発光素子。

10

【請求項2】

蛍光板を構成するZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>結晶の平均粒径を蛍光板の厚みより大きくすることを特徴とする請求項1に記載の白色発光素子。

【請求項3】

ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>結晶蛍光板を単結晶ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>によって構成することを特徴とする請求項2に記載の白色発光素子。

【請求項4】

青色発光LEDの発光波長を $\lambda_{LED}$ としたとき $\lambda_{LED} \geq 1239 / (2.65 + 1.63x - 0.63x^2) \text{ nm}$ としたことを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の白色発光素子。

20

## 【請求項 5】

$Zn$  雰囲気中で熱処理を施した  $ZnS_xSe_{1-x}$  結晶を蛍光板として使用することを特徴とする請求項 1～4 の何れかに記載の白色発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、単一の素子構造で照明用、表示用、液晶バックライト用などに利用できる白色を発生することができる白色発光素子に関するものである。

## 【0002】

小型の発光素子として数多くの発光ダイオード (LED; light emitting diode) や、半導体レーザー (LD; laser diode) が製造され販売されている。輝度の高い LED として、赤色 LED、黄色 LED、緑色 LED、青色 LED などが市販されている。赤色 LED は AlGaAs、GaAsP などを活性層としている LED である。黄色、緑は GaP を発光層とする LED がある。橙色・黄色は AlGaInP を発光層とする LED によって作り出す事ができる。

## 【0003】

広いバンドギャップのバンド間遷移を要求する青色が最も難しくて困難であった。SiC、ZnSe、GaN 系のものが試みられ競っていたが輝度高く寿命の長い GaN 系が圧倒的に優れていることがわかり勝敗は既に付いている。GaN 系の LED は実際には活性層が InGaN なので InGaN 系 LED、InGaN-LED などと以後書く事にするが、基板はサファイヤで層構造の主体は GaN である。これらの LED や LD などの半導体発光素子はバンドギャップ遷移を利用するから当然にスペクトル幅の狭い単色の発光である。そのままでは半導体素子によって複合的な色を作ることはできない。

## 【0004】

## 【従来の技術】

照明用光源は単色光源では役に立たない。液晶用バックライトも単色光源は不可である。照明には白色光源が必要である。特に演色性の高い白色が望ましい。液晶用バックライトにも白色光源が必要である。照明用光源としてはいまなお白熱電球や蛍光灯が専ら使われている。白熱電球は演色性が高いので照明として好適なのであるが、効率が悪いし寿命も短くかさばるという欠点がある。蛍光灯は寿命が短く重量物が必要であり大型の重い装置となる。

## 【0005】

より小型、より長寿命、より高効率、より安価な白色光源の出現がずっと待たれるところである。軽量・小型・長寿命・高効率ということであれば、それはもう半導体素子しかないと思われる。

## 【0006】

事実、青色 LED、緑色 LED、赤色 LED が存在するのであるから、これらの光の三元色を組み合わせれば白色が合成される筈である。青、緑、赤の 3 種類の LED をパネルに一樣に取り付けて同時に発光させると白色となる筈である。そのような 3 色混合 LED はすでに提案され一部に実施もされているようである。3 色混合で白色ができるのだが分離した単色に見えてはいけなないので高密度に 3 種の LED を分布させなければならない。

## 【0007】

それに 3 種類の LED は電流・電圧・発光特性がみんな違うので電源を別にしなければならず 3 電源となる。輝度にばらつきがあって揃えるのが難しい。そのような問題があるが何よりも 3 種類の LED を多数並列密集させるので高価な光源となってしまう。

## 【0008】

高価な光源では普及しないし役に立たない。より低コストの小型白色発光素子を半導体デバイスとして作りたいものである。単一の発光素子を利用した半導体発光素子の公知技術として二つのものがある。一つは InGaN-LED (GaN 基板上の発光素子) を YAG 蛍光体で包囲した複合 LED である。もう一つは ZnSe-LED の ZnSe 基板に不

純物をドーブして蛍光体としZnSe-LED発光部(ZnCdSe)の青色によってZnSe蛍光部を励起(SA発光と呼ぶ)して黄色・橙色を発生させ青色と黄色・橙色の複合によって白色を得るものである。簡単に前者をGaN系白色発光素子(A)、後者をZnSe系白色発光素子(B)と呼ぼう。それぞれについて説明する。

【0009】

(A) GaN系白色発光素子(YAG+InGaN-LED; 図1)

これはInGaN-LEDを用いるもので、例えば、

▲1▼ 「光機能材料マニュアル」光機能材料マニュアル編集幹事会編、オプトエレクトロニクス社刊、p457、1997年6月に説明されている。図1にその構造を示す。

10

【0010】

Γ型リード2の水平部分に凹部3を設け、凹部3の底にInGaN-LED4を取り付ける。凹部3にはCe添加YAG蛍光剤を分散させた樹脂5を収容する。YAG蛍光剤には青色光を吸収して、よりエネルギーの低い黄色を発生するという性質がある。そのようにある材料がエネルギーの高い光を吸収して電子励起され励起電子が元のレベルに戻る時に出すエネルギーの低い光を蛍光と言う。それを出す材料を蛍光剤と言う。いろいろなレベルを経由して元の準位に戻るのでエネルギーの広がりがあり蛍光のスペクトルは広い。エネルギーの損失分は熱になる。

【0011】

InGaN-LED4の電極6、7はワイヤ8、9によってリード2とリード10に接続される。リード2、10の上部や蛍光剤樹脂5は透明樹脂20によって覆われる。それによって砲弾型の白色発光素子が製作される。InGaN-LEDは絶縁性のサファイヤ基板を用いるから底面にn電極を設けることができず上面2箇所にな電極、p電極が形成されワイヤが2本必要である。

20

【0012】

これはInGaN系青色LED4の周りを、YAG蛍光剤を分散させた樹脂層5で包囲し、蛍光剤によって青色光Bの一部を黄色光Yに変換し、もとの青色光Bと黄色光Yを合成することによって、白色W(=B+Y)を実現している。単一の発光素子で白色を作ることができる。ここでYAG蛍光剤としてCe賦活されたものを使用している。InGaN-LEDの青色光Bとして460nmの光を使用する。YAGで変換された黄色光Yの中心波長は570nm程度である。つまりYAGは460nmの青色光を吸収して570nm程度にブロードなピークをもつ黄色光に変換するのである。

30

【0013】

発光素子のInGaN-LEDは高輝度で長寿命だから、この白色発光素子も長寿命という利点がある。しかしYAGが不透明な材料なので青色光が強く吸収されてしまい、しかも変換効率は良くない。これは色温度7000K程度の白色発光素子を実現している。

【0014】

(B) ZnSe系白色発光素子(ZnCdSe発光、ZnSe基板蛍光剤; 図2)

これは青色光源としてInGaN-LEDでなくZnCdSe-LEDを使う。蛍光を利用するが独立した蛍光剤を用いない。優れて巧みな素子である。本出願人になる、

40

【0015】

▲2▼ 特願平10-316169号「白色LED」

【0016】

によって初めて提案されたものである。図2に示すLEDの構造を示す。GaN基板でなくZnSe基板22を用いる。不純物ドーブされたZnSe基板22の上にZnCdSeエピタキシャル層よりなる発光層を設ける。ZnCdSeは485nmの青色を出す。ZnSe基板には、I、Al、In、Ga、Cl、Brの何れかが発光中心としてドーブしてある。不純物ドーブZnSe基板22は青色の一部を吸収して585nmに中心をもつブロードな黄色光を発生する。青色光Bと黄色光Yが合成されて、白色Wを作り出す(W=B+Y)。

50

## 【0017】

実際には図2のZnCdSe-LEDもリードに付け透明樹脂で囲んで図1の素子のように砲弾型の発光素子にするのであるが、それは図示を略した。これはn型ZnSe基板に不純物ドーピングしてn型基板自体を蛍光板として利用する。エピ層のZnCdSeは青色を発し、ZnSe基板は黄色の蛍光を発生する。両者が合わさって白色Wとなる。

## 【0018】

LEDであるから基板は必須である。基板は発光層の物理的な保持機能の他に蛍光板としても機能している。つまり基板を二重に有効利用する精緻な構造となっている。YAGのような独立の蛍光剤が不要である。それが大きい利点である。

## 【0019】

不純物ドーピングZnSeの発光のことをSA発光 (self activated) と呼ぶ。これは、485nmの青色光と中心波長585nmの黄色光を使用し、10000K~2500Kの間の任意の色温度の白色を実現している。ZnSe基板を薄くするか不純物濃度を下げると蛍光が劣勢になりZnCdSe発光層の青色光が有力になる。色温度の高い白色が得られる。ZnSe基板を厚くするか不純物濃度を上げると蛍光が優越するから色温度の低い白色が得られる。そのようにちょっとした工夫でいろいろな色温度の白色を得ることができる。

## 【0020】

先述のようにバンドギャップの広い半導体としてZnSe、SiC、GaNの3つがある。SiCは間接遷移で効率が悪く初めから競争にならない。単結晶基板を製造できるZnSeが一次有力であったが、現在はサファイヤ基板上的GaN、InGaN薄膜によるInGaN青色光が長寿命、高輝度、低コストの青色LEDとして勝利を納めている。InGaN/サファイヤ-LEDはより波長の短い (エネルギーの高い) 青色光を発生できるし、長寿命であり高輝度である。

## 【0021】

ZnSeは寿命が短くエネルギーが低い (波長が長い) ので青色光LEDとして遅れをとったが、この白色発光素子Bでは基板自体を蛍光板とし特別な蛍光剤を不要とし経済性に優れ低コストの白色発光素子に成長する可能性がある。

## 【0022】

## (C) 色度図 (図3)

白色W = 青色B + 黄色Yという合成の法則はそれだけでは厳密に理解しにくい。色度図によって説明しよう。図3は色度図である。色度図というのは可視光源または物体色について、三原色である赤、緑、青に対する人間の目への刺激値を2次元のグラフに表現したものである。光源についていえば光源光の内、人間の視覚が赤だと感じる刺激値をx、緑だと感じる刺激値をy、青だと感じる刺激値をzとする。分かりにくいのが人間の視覚が基準となっており光のエネルギー ( $Nh\nu$ ; Nは光子数、 $\nu$ は振動数) ではないということである。同じエネルギーであっても緑の視感度は高く、青の視感度は低い。3つの変数があるのでは二次元表示できない。しかも色調を考えるのだから総刺激量はいつでもよいことである。

## 【0023】

そこで赤と緑を採用し、青を捨象した二次元座標空間を想定する。規格化した赤Xを  $X = x / (x + y + z)$  によって与え、規格化した緑を  $Y = y / (x + y + z)$  によって与える。規格化赤を横軸に、規格化緑を縦軸にして表示したものが色度図なのである。当然に  $X + Y < 1$  でなければならない。どのような色もその二次元座標上の一点によって表現される。単色 (スペクトルが  $\delta$  関数になる) は斜め馬蹄形の曲線 (実線で示す; a b c d e f g h i j k m n p q) に載る。馬蹄形曲線の右下の極限aが赤の極限である。620、610...というのは波長をnmで表現したものである。620~530nm (a b c d e f) は直線に近いが、青成分zが小さいので、その部分はX+Yが1に近くてそのような直線状になる。

## 【0024】

緑の 520 nm (g) から曲線は下がり、510、505、500…と下がる (h i) が、これは赤成分が殆どなく青成分と緑成分が強いで Y 軸に沿うような形になる。520 nm からの低下分が青成分だといってよい。495 nm (i) から x 成分も少し増えるが、それは赤成分が含まれてくるからである。赤と緑を x、y 座標に用いており青が捨象されている。それでは青はどこへいったのか？それは  $X + Y = 1$  の斜線と座標点の距離を  $2^{1/2}$  倍したものとして実は色度図上に表れている。

#### 【0025】

馬蹄形曲線の終端 n は紫である。紫と赤を結ぶ直線 n p q a は純紫曲線と呼ぶ。単色はこの曲線 a b c d e f g h i j k m n p q 上にある。但し、純紫曲線 n p q a は必ずしも単色でなく説明困難である。この部分は色彩論がなお成熟していないし、ここでは問題にしない。

10

#### 【0026】

複合した色は全てこの曲線の内部にある。色彩が複雑に混合するとより内部の点によって表現されるようになる。中央部の破線で囲んだ部分が白色領域 W である。色度図自体はもとと色成分を二次元表示するための工夫にすぎないが、先述の定義から青、赤、緑について線形性が保持されているので、二つないし三つの色の混合した色調が色度図上の混合操作に対応するという極めて便利な性質がある。

#### 【0027】

ここで色温度について簡単に説明する。白色といっても赤みがかったもの、黄色みがかったもの、青みがかったものと様々である。白色の表現方法として色度図の座標点で表現する方法もある。それはしかし直観性を欠く。先述のように赤みがかった、青みがかったという色調による表現は分かりやすいが定量性を欠く。人によって様々であるが色温度による表現もある。本発明では白色を色温度によって表現するので、その定義を述べよう。

20

#### 【0028】

振動数  $\nu$  の光は  $h\nu$  のエネルギーを持つ。光子はボソンであるから

#### 【0029】

#### 【数1】

$$f = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad (1)$$

30

#### 【0030】

というボーズ統計に従う。単位体積当たりの光子のエネルギーの平均値  $E_m = \langle h\nu \rangle$  を求めたい。波数空間の微小体積  $dk_x dk_y dk_z = 1$  について一つの状態がある。振動数  $\nu$  は  $\nu = c/\lambda = ck/2\pi$  である。k 空間において球対称なので  $dk_x dk_y dk_z = 4\pi k^2 dk = 32\pi^4 \nu^3 d\nu / c^3$  であるから、確率分布は

#### 【0031】

#### 【数2】

40

$$fdk = \frac{dk_x dk_y dk_z}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad (2)$$

$$= \frac{32\pi^4 \nu^3 d\nu}{c^3 \left\{ \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right\}} \quad (3)$$

10

【0032】

というように書くことができる。それが黒体輻射の光子のエネルギー分布である。それに  $h\nu$  を掛けて積分すると、黒体輻射（白熱電球など）の分布となる。分母の絶対温度  $T$  が色温度である。

【0033】

分布最大を示す振動数を、 $\nu_{\max}$  や平均の振動数  $\nu_m$  とすると、それらは  $T$  に比例する。 $\nu_{\max}/T = \text{const } 1$ 、 $\nu_m/T = \text{const } 2$  となる。平均値で言えば  $\nu_m = \text{const } 2 \times T$  となる。

【0034】

20

黒体輻射でない場合、分布が式（1）ではない。スペクトルを  $g(\nu)$  として式（1）の  $f(\nu)$  に置き換えて、 $\nu$  の平均値を計算する。それを  $\nu_m$  とし、それを  $\text{const } 2$  で割ると色温度  $T$  を計算できる。色温度が  $T$  の白色というのは黒体輻射で分布関数の温度が  $T$  である場合のエネルギー分布と同じ平均値を与えるという意味である。だから黒体輻射から離れたスペクトルの白色でも色温度を定義でき計算もできる。

【0035】

白色を評価するもう一つのパラメータは演色性である。それは黒体輻射（3）からのズレを表したものである。黒体輻射は当然演色性が100%で、白熱電球がこれにあたる。本発明では演色性をあまり問題にしないから演色性については述べない。

【0036】

30

先述の（A）GaN系白色発光素子のInGaN-LEDは図3の色度図において、460nmの青色（m点）を発生し、CeドープYAG蛍光剤は青色光を吸収して568nmにピークのある黄色（d点）を発生する。だから（A）GaN系白色発光素子（YAG+InGaN-LED）は直線md上の点に対応する複合的な色を生成できる。直線mdは白色領域Wの左端を横切る。だから白色を作り出すことができる。先述の7000Kの白色というのはWの内部の $X=0.31$ 、 $Y=0.32$ の点である。色温度がかなり高い白色になるのはInGaN-LEDの発光する光が青色光といっても波長が短かいからである。

【0037】

40

もう一つの（B）ZnSe系白色発光素子（ZnCdSe/ZnSe基板）は活性層のZnCdSeが485nmの青色光を発生し図3の色度図のj点に対応する。不純物（Al、In、Br、Cl、Ga、I）ドープZnSeの蛍光は585nm程度の黄色光の蛍光を発生する。図3においてそれはc点にあたる。活性層からの485nmの青色光（j点）と、ZnSe基板からの585nmの黄色光（c点）が合成されると直線jc上の任意の色を作り出すことができる。好都合なことに、この直線jcは白色領域Wを左から右まで横切る。ということはZnSe厚み、不純物濃度を変化させて様々の色温度の白色を作り出す事ができるということである。

【0038】

ここで10000K、8000K、7000K、6000K、5000K、4000K、3000K、2500Kの色温度の白色の座標を点によって示した。そのようにZnSe

50

系白色発光素子は直線  $j-c$  の傾きがゆるくて白色領域を長く横切る。そのおかげで多様な色調（色温度）の白色を作ることができる。その点で（A）の  $GaN$  系白色発光素子より便利である。

【0039】

【発明が解決しようとする課題】

【1.  $ZnSe$  系白色発光素子の利点と欠点】

$ZnSe$  系白色発光素子の色の合成を色度図（図3）で見ると、 $ZnCdSe-LED$  の青色光  $B$ （485 nm、 $j$  点）と  $ZnSe$  基板の黄色光  $Y$ （585 nm、 $c$  点）を結んだ直線  $j-c$  が、白色光の軌跡（10000 K～2500 K）と、ほぼ一致している。 $ZnSe$  基板厚みを変える、不純物濃度を変えるなどして青色光  $B$  と黄色光  $Y$  の割合を変えるだけで任意の色温度（10000 K～2500 K）の白色を得ることができる。素子構造が小型、簡単であり電極も単純であるなどの利点はある。

10

【0040】

しかしながら  $ZnSe$  系  $LED$  は劣化しやすく寿命が短いことが欠点である。発光のため大電流を流すので欠陥が増加して劣化が進行する。劣化すると発光効率が低下する。やがて発光しなくなる。短命であること、それは  $ZnSe$  基板上の発光素子に共通の難点である。

【0041】

また青色光  $B$  と黄色光  $Y$  を混ぜて白色  $W$  を合成する場合、必要な青色光  $B$  と黄色光  $Y$  の比率が問題である。エネルギーの高い 445 nm 近辺の波長の青色光を使用したとき必要な青色光の比率が最も小さくなる。エネルギーのより低い 485 nm 近辺（ $j$  点）の青色光を使用したとき、445 nm の青色光と比べて2倍程度の青色光が必要となる（ $B:Y=2:1$ ）。

20

【0042】

ここで青色光は黄色光と比べて視感度が低いので青色光の比率が小さい方が発光効率が高くなる。したがって、青色光をより多く必要とする  $ZnSe$  系の白色発光素子は効率の点で不利である。

【0043】

【2.  $GaN$  系白色発光素子の利点と欠点】

それに対して（A） $GaN$  系（ $InGaN-LED+YAG$ ）の白色発光素子では青色が460 nm～445 nm でエネルギーが高く、必要なパワーの比は  $B:Y=1:1$  であり、青色が  $ZnSe$  系に比べ半分で済む。だから効率の点で有利である。 $GaN$  系の発光素子が長寿命であるから、それを利用した白色発光素子も長寿命である。そのような長所がある。

30

【0044】

しかし反面、欠点もある。 $YAG+InGaN-LED$  白色発光素子は、図3から分かるように、青色光  $m$  と黄色光  $d$  を結んだ直線  $m-d$  が白色の軌跡（10000 K～2500 K）に対して7000 Kで接するような勾配を持っているので、任意の色温度の白色を合成することができない。7000 K 付近より低い色温度（6000 K、5000 K、2500 K等）の白色を合成できない。

40

【0045】

一般に白色電球の色温度は3500 K 近辺の低い色温度である。 $InGaN$  系白色発光素子は、白色電球とは異なった色温度の白色しか実現できない。つまり照明用の白色発光素子としては使えない。液晶バックライトに利用できる可能性はあるが色温度が高すぎるという欠点がある。

【0046】

そのため優れた特性（寿命、効率）を有しているにもかかわらず、白色電球の代替が充分に進んでいない。

【0047】

色温度のより低い、具体的には6000 K よりも低い色温度の白色を作り出せる小型の白

50

色発光素子を提供することが本発明の第1の目的である。長寿命の白色発光素子を提供することが本発明の第2の目的である。長寿命でなければ白熱球や蛍光灯を代替することができない。

【0048】

【課題を解決するための手段】

1. 本発明は、InGa<sub>N</sub>-LEDの上にZnSSe塊状蛍光板を積み重ねた白色発光素子を提案する。波長の短い青色光を発光するInGa<sub>N</sub>-LED発光の一部をZnSSe結晶からなる塊状の蛍光板によって黄色光に変換し、青色光Bと黄色光Yを混ぜ合わせる事によって白色W (W=B+Y) を合成する。

【0049】

2. InGa<sub>N</sub>-LEDによって発生する青色光の波長を410nm～460nmにする。これは青色光でも短波長の方であり図3の色度図において左下のmnの部分の発光に対応する。そのような短波長の青色光はZnSe系 (ZnCdSe活性層: 485nm; j点) では作れない。それでGa<sub>N</sub>系 (InGa<sub>N</sub>活性層) のLEDを用いる。InGa<sub>N</sub>/サファイヤ-LEDは実績、寿命、コスト、信頼性の点でも使いやすいものである。だから本発明は、LEDの点では先述の従来技術 (A) YAG+InGa<sub>N</sub>-LEDのものと共通する。しかし蛍光材がYAGでない。新規な物質を用いる。

【0050】

3. 黄色光の波長を570nm～580nmにする。これが本発明の新規な着想を波長によって表現したものである。先述の従来技術 (A) YAG+InGa<sub>N</sub>-LEDは568nm (d点) の蛍光を発生するCeドープYAGを使っているから7000Kの白色しか合成できない。d点は黄色光というよりは黄緑に近い。本発明はもっと波長の長い赤に近い黄色光を発生させる。色度図で570nm (v点) と580nm (u点) の間の範囲のより赤に近い黄色を発生させる。そのようにすると青色光の方では線分nmの範囲で発光し、黄色光の方では線分uvの範囲で蛍光を発する。線分nmと線分uvを結んだ直線が本発明の白色発光素子の発光に対応する。線分nmと線分uvを結んだ直線 (一点鎖線) は、YAGに対応する線分mdより深く白色領域に入る。そのように直線の黄色側を少し下げたところに本発明の工夫の一つがある。

【0051】

4. 黄色光側を少し下げる (赤色側へずらす) ためにはYAG以外の新規な蛍光材が必要である。本発明はZnSeとZnSの混晶であるZnSSe結晶を用いる。高純度のZnSSeは蛍光を発しない。発光中心となるドーパントが必要である。ドーパントはAl、In、Ga、Cl、Br、Iのいずれかである。本発明で用いる蛍光材は、ZnSSe結晶中にAl、In、Ga、Cl、Br、Iの少なくとも1元素以上の不純物 (ドーパント) が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度含まれているものである。これ以下だと蛍光を充分に発生しない。ドーパント濃度を変えたり、蛍光材の厚みを変えることによって黄色光 (uv) の比重を変更させることができる。つまり色度図上の青色光・黄色光の線分 (mn～uv) において色を示す点を線分に沿って上下させることができる。YAGを使う従来例 (A; md) より線分が白色領域に深く進入しているから、いろいろな色温度の白色を合成できる。蛍光材厚みを増やす、ドーパント濃度を上げることによって黄色光 (uv) の比重を高め低い色温度の白色を作ることができる。

【0052】

ドーパントとしてAl、In、Ga、Cl、Br、Iの何れかを使うのはZnSe基板を蛍光板として使う従来例 (B) と同じである。しかし本発明はZnSeではなく、ZnSSeを蛍光板とする。さらにLEDがZnCdSeでなくInGa<sub>N</sub>である。

【0053】

5. ZnSeはバンドギャップが狭く、ZnSはバンドギャップが広いので、混晶比xによってその中間のバンドギャップのものを作ることができる。本発明の蛍光材の材料は、ZnSSe結晶中のZnSの組成比をx、ZnSeの組成比を(1-x)とし、xを0.1～0.4にする。正しくは混晶比を入れてZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.4

10

20

30

40

50



）と書けばよいのであるが簡単のため混晶比  $x$  を略している。 $x = 0$  なら  $ZnSe$  が蛍光板となり従来例（B）の蛍光板と同一になる。しかし、それを蛍光板とすると、青色  $kn$  と黄色  $c$  を結ぶ線分（ $kn \sim c$ ）の色しかできないことになり白色領域  $W$  の下側へずれてしまう。広い範囲の任意の色温度の白色を作る事ができない。だから  $ZnSe$ （ $x = 0$ ）は否定されるのである。

#### 【0054】

かといって全部を  $ZnS$ （ $x = 1$ ）にすると蛍光波長が短すぎて従来例（A） $YAG + InGaN - LED$  と同様に高い色温度の白色しかできないようになる。それで本発明は混晶比を  $x = 0.1 \sim 0.4$  とする。蛍光の波長はバンドギャップそのものではない。その関係は後で述べる。

10

#### 【0055】

6. 先述のように  $ZnSSe$  は塊状のものを用いる。これが本発明の重要な工夫である。粉末状ではいけない。さらに言えば蛍光板を構成する  $ZnSSe$  結晶の平均粒径を蛍光板の厚みより大きくするのが望ましい。従来例（A）の  $YAG$  は  $YAG$ （yttrium aluminum garnet）の粉末を透明な樹脂に分散したものを蛍光剤として利用している。そもそも蛍光板というのは蛍光を発する材料の微粉末を透明のガラス、樹脂に分散させたものが多い。粉末ではなく塊にすると光は内部へ入らないのだから内部の蛍光剤は無駄である。できるだけ光が当たり易く変換効率が良くなるように蛍光剤は微粉末とし透明樹脂、ガラスに分散する。透明樹脂に光が通り蛍光粉末に光が当たり易く、蛍光物質濃度の調整が容易であるし、任意の形状に賦形（造形）できるからである。

20

#### 【0056】

しかし前記の不純物をドーブした  $ZnSSe$  多結晶の微粉末を樹脂に分散させると  $YAG$  などにはない不都合があるということが分かった。 $ZnSSe$  は吸水性がある。粉末にして樹脂に分散すると樹脂に水が進入し粉末  $ZnSSe$  が水を吸って劣化しやすい。そのような難点を克服しなければ蛍光剤として利用できない。そこで従来の蛍光剤と違って粉末ではなく、塊状の多結晶、単結晶の  $ZnSSe$  を使うことにする。ここが本発明において重要である。塊状にすると表面積が狭いので水が入りにくく入っても表面の近くに留まる。吸水による劣化も表面近傍に限定される。そのような訳で塊の  $ZnSSe$  を用いる。

#### 【0057】

多結晶の場合でも粒径が大きい方がよい。それは粒界に水が進入しやすいということもあるが、それだけではない。粒界で光が乱反射され吸収されることがあり光学的な損失の原因になる。それで粒界が大きい方がよいのである。多結晶の平均粒径が蛍光板の厚み以上のものがより適している。この場合どの粒塊（grain）も厚み方向には単結晶を保ち、平均粒径は蛍光板の面方向において定義される。

30

#### 【0058】

7. より好ましくは  $ZnSSe$  蛍光板を単結晶  $ZnSSe$  によって構成する。多結晶の粒界（boundary）は光学的な損失の原因となるから粒界はない方がよい。粒界がない理想的なものと言えば単結晶である。だから不純物ドーブ  $ZnSSe$  単結晶が本発明の蛍光板として最適である。そうはいうものの  $ZnSSe$  単結晶は簡単に作れない。化学輸送法で作ることができるが時間がかかり高コストである。コストを下げるという点では塊状の多結晶の  $ZnSSe$  を用いることになるだろう。

40

#### 【0059】

8. 青色光発光  $LED$  として発光波長  $410\text{nm} \sim 460\text{nm}$  の  $InGaN$  系  $LED$  を用いる。これは既に述べているが色度図において青色光の発光領域を  $mn$  にし黄色光と青色光を結ぶ線分が白色領域  $W$  を深く横切るようにするためである。それによって  $7000\text{K}$  より低い色温度の白色を得る。

#### 【0060】

9.  $ZnSSe$  結晶中の  $ZnS$  の組成比を  $x$ 、 $ZnSe$  の組成比を  $(1-x)$  とし、青色光発光  $LED$  の発光波長を  $\lambda_{LED}$  としたとき、 $\lambda_{LED} \geq 1239 / (2.65 + 1.63x - 0.63x^2)$   $\text{nm}$  とするのが望ましい。 $ZnSe$  のバンドギャップは  $2.7$

50

e Vで吸収端波長が460 nmである。ZnSのバンドギャップは、3.7 e Vで吸収端波長は335 nmである。発光波長 $\lambda_{LED}$ の式の中は2.65となっており、バンドギャップは2.7となっている。混晶 $ZnS_xSe_{1-x}$ のバンドギャップは近似的に $E_g = 2.7 + 1.63x - 0.63x^2$ によって与えられる。バンドギャップで1239 ( $=hc$ )を割ると吸収端波長をnm単位で表現したものになる。つまり上の式は本発明で使う蛍光材の混晶ZnSSeのバンドギャップより低いエネルギーを持つ(長波長の)青色光で蛍光材を励起するのが良いと言っているのである。それは色度図上でmn~uvが白色領域Wを縦断するというのとは全く別の話である。少し複雑であるが、この条件はInGaN-LEDの青色光がZnSSe蛍光材の表面で吸収されず内部にまで到達して内部で吸収されて蛍光を発生するという条件である。半導体はバンドギャップより高いエネルギー(短波長)の光をすぐに吸収してしまう。塊状としたといっても蛍光材の表面は吸水の為劣化している可能性がある。だから表面を使いたくない。内部まで青色光が到達して内部でドーパントを励起して発光するようにしたいものである。そのため吸収されにくいZnSSeのバンドギャップよりも低いエネルギーの青色光を用いるということである。

【0061】

10. Zn雰囲気中で熱処理を施したZnSSe結晶を蛍光板として使用するのが良い。熱処理によって欠陥が減少し散乱や非蛍光吸収が減少するからである。

【0062】

【発明の実施の形態】

7000 Kより低い色温度の白色を発生させたいという上記の課題を解決するためには、発光波長445 nm (mn間点)近辺のLEDから放出された青色光の一部を、中心波長575 nm (uvの中点)近辺の光に変換する蛍光材が存在すればよいことになる。

【0063】

445 nmを出すInGaN-LEDは存在し市販されており入手可能である。蛍光材が問題である。575 nmの波長を出す蛍光材が必要である。従来例(A)のCe-YAGの蛍光は中心波長が568 nm (d点)である。それは短すぎる。従来例(B)で述べたように、ZnSe結晶に3族元素や7族元素(Al、In、Ga、Br、Cl、I)を混入させた場合の発光波長は585 nm (c点)近辺である。これは長すぎる。d点とc点の中間のu~vの波長の蛍光が欲しい。

【0064】

Ce-YAGのような通常の蛍光剤はCeなどのドーパント濃度しかパラメータがないので蛍光の中心波長を変えることができない。Ce濃度を増やすと線分md上で色座標がd点に近付くだけでありd点自体を動かすことはできない。それはYAGのマトリックスの中で、Ce自体が孤立した色中心として働いているからである。

【0065】

しかしZnSeとZnSの混晶である $ZnS_xSe_{1-x}$ 結晶ではドーパント(Al、In、Ga、Br、Cl、I)の他に混晶比xが自由に選べるパラメータとして存在する。 $x=0$ のZnSeはバンドギャップ $E_{gzse} = 2.7$  e V、 $x=1$ のZnSはバンドギャップが $E_{gzns} = 3.7$  e Vである。つまり1 e V程度大きい。xによってバンドギャップは変化する。ZnSSeの蛍光はドナー・アクセプタ遷移によるらしいということが分かってきた。3族、7族ドーパントを入れることによって比較的深いドナー、アクセプタの両方が生成される。そのドナー・アクセプタ遷移によって蛍光が出る。だから蛍光中心波長 $\lambda_q$ はバンドギャップ波長 $\lambda_g (=hc/E_g)$ よりかなり長いものとなる。

【0066】

すると、バンドギャップ $E_g$ を変えるとドナー・アクセプタ遷移による蛍光の波長 $\lambda_q$ も変化させることができるということである。蛍光中心波長 $\lambda_q$ がバンドギャップ $E_g$ によるということがZnSSeの便利な点である。これは受動的な蛍光の話でZnSeを能動的なLEDとする場合の話ではない。複雑であるが両者を混同してはいけない。

【0067】

10

20

30

40

50

不純物ドーパント  $ZnSe$  の蛍光中心波長  $\lambda_{qZnSe} = 585\text{nm}$  であり、所望の蛍光中心波長が  $580\text{nm} \sim 570\text{nm}$  ( $u \sim v$  間) であるから  $10\text{nm}$  ほど短くすれば良いだけである。 $ZnS$  を蛍光材とした場合の蛍光波長は  $470\text{nm}$  近辺である。 $ZnSSe$  バンドギャップと蛍光波長は  $x$  によって連続的に変化するであろう。だとすれば、所望の蛍光波長  $570\text{nm} \sim 580\text{nm}$  は  $x$  を適当に選んだ混晶  $ZnS_xSe_{1-x}$  によって得られる筈である。

【0068】

そこで  $ZnS$  の組成比  $x$  を適当に選び、その  $ZnS_xSe_{1-x}$  結晶に 3 族元素や 7 族元素を混入させると  $575\text{nm}$  近辺での蛍光を得ることは可能である筈である。好適な  $x$  の値については後に述べる。

10

【0069】

ここで混入密度が小さいと十分な発光を得ることができない。 $1 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$  程度以上の不純物 (ドーパント) の混入 (ドーピング) が必要である。これ以上の濃度であって濃度を増やすと黄色光の比重を高め、濃度を減らすと青色光の比重を高めることができる。蛍光材の厚みを変化させることによって、そのようなことは可能である。

【0070】

ただし  $ZnSe$  系や  $ZnSSe$  系や  $ZnS$  系の蛍光材料は耐水性に欠けるという問題がある。経年変化によって水を吸収し劣化する。そのためもあって  $ZnSSe$  系の材料を蛍光剤として  $InGaN$  系  $LED$  と組み合わせた白色発光素子は実用化されていなかった。 $YAG$  など通常の蛍光剤は粉末を透明樹脂、透明ガラスに分散して使う。微粉末  $ZnSSe$  は直ちに吸水し、たちまち劣化し使用できなくなる。吸水劣化の問題を克服しなければならない。

20

【0071】

ここで耐水性の問題であるが、蛍光剤の表面積が相対的に大きい場合に問題となる。耐水性を高めるためには表面積を極力狭くするのが効果的である。半径  $r$  の球の表面積は  $4\pi r^2$  であり、体積は  $4\pi r^3 / 3$  である。表面積／体積の比は  $3 / r$  である。その比を下げようと思えば半径  $r$  を大きくすれば良いのである。

【0072】

そのためには粉末状の  $ZnSSe$  を使用するより、大きい塊状の単結晶もしくは多結晶  $ZnSSe$  の蛍光板を使用すれば良い。塊状の蛍光材というのは自己矛盾のようで聞き慣れないが、 $ZnSSe$  は塊状にすれば蛍光材として利用できよう。そうすれば、蛍光材体積に対する表面積の割合が非常に小さくなるので、耐水性が格段に向上する筈である。

30

【0073】

通常、粉末だから「蛍光剤」と書くのである。本発明では微粉末でない塊状の  $ZnSSe$  を使うから「蛍光材」または「蛍光板」と書くことにしよう。

【0074】

ただし、仮に上記のような蛍光板を使用しても蛍光板表面近傍で青色光が全て吸収され、蛍光板内部に青色光が進入することなく、蛍光板の表面のみが蛍光を発生するような場合は、表面の影響が強く出るので、やはり耐水性の問題が顕在化する。それに  $LED$  光が蛍光板表面で殆ど吸収されるならば内部の蛍光材は無駄になり非効率である。そもそも通常の蛍光体で蛍光剤を粉末とし樹脂に分散するのは全ての蛍光剤に光が当たるようにするための工夫であった。本発明では塊状の蛍光板としているのだから、光が表面に留まらず内部まで入るようにすることが必要である。それが通常の蛍光剤と多いに事情の異なるところである。内部まで  $LED$  光を入れるにはどうすれば良いのか？

40

【0075】

$LED$  の青色光に対し、 $ZnSSe$  が殆ど透明であれば良いのである。通常の蛍光剤は不透明でそんなことはないが本発明では塊状の蛍光板を使うから  $LED$  光に対し透明のものをを用いる。では透明にするにはどうすれば良いか？本発明者は、蛍光板を構成する  $ZnSSe$  結晶の禁制帯幅 (バンドギャップ;  $E_g$ ) より小さなエネルギーを持った青色光を使用すれば良い、ということに気付いた。

50

【0076】

幸運なことにZnSはバンドギャップが広くて、InGaN-LEDの出すLED光のエネルギーよりも高い。ZnSeのバンドギャップはInGaN-LEDの光のエネルギーより低い。適当な混晶比xで、InGaN青色発光素子の発光波長 $\lambda_{LED}$ に対応するエネルギーに等しいバンドギャップ $E_g$ をもつZnSSeが存在する。その臨界混晶比より大きい混晶比xをもつZnSSeを蛍光材とすれば、バンドギャップが広くなりLED光に対し透明になる。LED光は蛍光板の内部まで浸透できるはずである。塊状の蛍光材をLED光に対し透明にするという課題はそれによって鮮やかに解決される。

【0077】

そうすれば、青色光に対する蛍光板の吸収係数が小さくなり、蛍光板内部にまで青色光が進入し、蛍光板全体で青色光が発光することになる。劣化した表面の影響が小さくなるし、内部の蛍光材も有効に利用できる。 10

【0078】

反対に青色光LEDの発光波長 $\lambda_{LED}$ がZnSSe混晶蛍光材のバンドギャップよりも長い（エネルギーが低い）としてもよい。

【0079】

ZnSSe結晶中のZnS組成をxとする( $ZnS_xSe_{1-x}$ )と、その禁制帯幅は

【0080】

$$E_{gznsse} = 2.7 + 1.63x - 0.63x^2 \quad (eV) \quad (4)$$

【0081】

で与えられる。エネルギーをeVで表現し、波長をnmで表現するとそれらは反比例し、その比例定数は1239であるから、LED青色光波長 $\lambda_{LED}$ とZnS組成xの関係として、 20

【0082】

【数3】

$$\lambda_{LED} \geq \frac{1239}{2.65 + 1.63x - 0.63x^2} \quad (nm) \quad (5)$$

30

【0083】

を満たせばよい。これは蛍光材の組成xが決まったとしてInGaN-LEDの波長範囲を決める不等式である。混晶比xを変化させてZnSSeバンドギャップ $E_g$ 、バンドギャップ波長 $\lambda_g$ を(5)によって計算すると次のようになる。

【0084】

【表1】

ZnS混晶比 $x$ を変化させたときにZnSSe蛍光体の内部まで浸透するために必要な発光ダイオードの発振波長の最小値 $\lambda_{LEDMIN}$ の表

$x$	$\lambda_{LEDMIN}$ (nm)
0	467
0.1	441
0.2	420
0.252	410
0.3	402
0.4	387
0.5	374
0.6	364
0.7	356
0.8	349
0.9	344
1.0	339

10

#### 【0085】

In<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>N-LEDの発光波長はInの混晶比 $y$ を変化させることによって変動させることができる。先述のようにInGa<sub>N</sub>の好ましい発光波長は410nm～460nmとしているが、InGa<sub>N</sub>はそれ以上の480nmの光まで出すことができる。Inの比率 $y$ が高いと長波長側に発光波長が移動し、Gaの比率 $1-y$ が高いと短波長側へ発光波長が変化する。410nmに対応するZnS混晶比は $x=0.252$ である。それより大きい $x$ に対してバンドギャップ波長 $\lambda_g$ は410nmよりも短くなる。だから $1 > x > 0.252$ の範囲では最早式(5)はInGa<sub>N</sub>-LEDの発光波長 $\lambda_{LED}$ を限定する条件にはならない。0 <  $x \leq 0.252$ の範囲ではバンドギャップ波長が410nm以上であるから、(5)式がInGa<sub>N</sub>-LEDの発光波長 $\lambda_{LED}$ を限定する条件となる。

20

#### 【0086】

$\lambda_{LED}$ は410nm～460nmとするので、例えば $x=0.1$ の場合は460nm >  $\lambda_{LED}$  > 441nm、 $x=0.2$ の場合は460nm >  $\lambda_{LED}$  > 420nmとなる。 $x=0$ の場合は式(5)から $\lambda_{LED} > 467$ nmとなるが、それは460nm以下という条件を満足しない。だから $x=0$ は不適である。色度図において蛍光波長が570nm～580nm(u～v)でなければならないという点でも $x=0$ が不適であるが、それは別に独立の(LED光が蛍光板内部へ入る)条件によっても不適なのである。

30

#### 【0087】

逆にInGa<sub>N</sub>-LEDの波長 $\lambda_{LED}$ が先に決まっており、それに対する蛍光板のZnS混晶比 $x$ を限定するものだというようにも式(5)を解釈することもできる。

#### 【0088】

蛍光板のZnS組成 $x$ はこれだけではなくて先述のように蛍光波長 $\lambda_q$ が570nm～580nmの範囲でなければならないのでそのような条件が全て満足されるように決めるべきである。ZnSSeの蛍光波長 $\lambda_q$ はバンドギャップ $E_g$ によって決まるのであるが、その関係は未だ解析的にハッキリしたものではない。後に実験の結果によって、それを説明する。

40

#### 【0089】

さてZnSSe蛍光板であるが単結晶であるのが最適である。単結晶では粒界が存在しないという利点がある。それに加えて微細なZnSSe蛍光板を作成する上で加工し易いという利点がある。つまり適当な厚みを持った面方位(100)ZnSSe基板を劈開することによって、任意の大きさの立方体状のZnSSe蛍光板を容易に作成することができ

50

る。しかし必ずしも単結晶でなくても良い。多結晶でも構わない。多結晶では劈開によって分割できないが機械的に切断すればよい。多結晶粒界での光吸収や光散乱が変換効率を低下させてしまうので、多結晶の粒界が大きい方が好ましい。できれば平均粒界がZnSSe蛍光板の板厚より大きいことが望ましい。

#### 【0090】

ZnSSe蛍光板の青色光が入射する側の面は、入射効率を高めるためにミラー研磨する事が望ましい。粗面であると乱反射するからである。ZnSSe蛍光板のそれ以外の面に関しては必ずしもミラー研磨する必要はないが、加工上の必要に応じてミラー研磨してもよい。加えて入射面に反射防止膜を形成すればよりいっそう好ましいと考えられる。反射防止膜は透明な誘電体膜で形成する。一層でも可能であるが多層膜にすると反射防止の性能が向上する。

10

#### 【0091】

またZnSSe蛍光板内で発生した黄色光の出射効率を高めるための表面加工を施すのも有用である。

#### 【0092】

青色光の波長であるが、445nm近辺が有利だと説明した。しかしながら必ずしも445nmでなければならないというものではない。LEDの青色光の発光波長の違いによる発光効率の変化や、蛍光板の変換効率の変化もあるので、本当に最適の波長は青色光発光LEDの技術動向によって変化する。

#### 【0093】

しかしながら、ZnSSe蛍光板を使用して青色光の一部を黄色光に変換するのであるから変換ということから考えると青色光発光の波長が410nm~480nmの範囲になければならない。それをはずれると明らかに効率が低下してしまう。だから410nm~480nmの範囲の波長の青色光を使用すべきである。しかし色度図を見て白色を作ることから考えるとInGaN-LED青色光の波長は410nm~460nmとするのがよい。

20

#### 【0094】

この範囲の青色光を使用して白色を実現するためには、ZnSSe蛍光板の発光の中心波長は570nm~580nmにすべきである。これは色度図を見て分かることである。

#### 【0095】

このような中心波長をもつ蛍光を示すにはZnSSe結晶中のZnSの組成比xを0.1~0.4にすればよい。その根拠は後に述べる。

30

#### 【0096】

青色LEDとしてInGaN系のLEDを使用する場合、現在の技術では400nm近辺の波長で最も発光効率が高く、それよりも長波長になると発光効率が低下する。発光効率から言って青色光の波長は460nmより短い方が好ましい。だから青色光LEDとしてInGaN-LEDを用いる場合は、その発光波長は410nm~460nmということになる。だから先述の青色光の範囲の内460nm~480nmは、白色を作る570nm~580nm蛍光を出すことはできるがLEDの効率が低くなるので省かれる部分である。

40

#### 【0097】

ZnSSe結晶の青色光に対する吸収係数であるが、Zn雰囲気中での熱処理の温度によって調整することができる。熱処理によって青色光の吸収が増えるようになる。したがって、白色を合成するために適当な量の青色光を黄色光に変換させるためには、この吸収係数の調整が有用である。

#### 【0098】

#### 【実施例】

#### 〔実施例1（ZnS混晶比xによる蛍光波長の変化）〕

ZnSSe蛍光板発光のZnS組成比(x)依存性を調べるために、x=0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6のZnSSe結晶をヨウ素を輸送媒体とする化学

50

輸送法で作製した。この結晶から切り出したZnSSe基板に1000℃の温度でZn雰囲気中で50時間熱処理し、ZnSSe蛍光板を作製した。

【0099】

このZnSSe基板に波長440nmの光を照射したときに発せられる蛍光の波長分布から、中心波長（色度図上の点）を見積もった。結果を表2に示す。

【0100】

【表2】

蛍光板ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>の混晶比xを変えて440nmの青色光を照射し混晶比xと蛍光の中心波長の変化の $\Lambda_q$ を示す表

ZnSSeのx	蛍光中心波長 $\Lambda_q$
0	585nm
0.1	582nm
0.2	578nm
0.3	573nm
0.4	570nm
0.5	564nm
0.6	559nm

【0101】

色度図の分析から、蛍光は570nm～580nmである事が条件となる。ZnS混晶比が0.4を越えると570nmより短くなる。0.1以下であると580nmを越えてしまう。この結果からZnS組成比xは0.1～0.4が最適であることが判明した。蛍光の中心波長というのはLEDの発光波長のように鋭いピークを持つものではない。蛍光だから、なだらかな山になり、その中心波長である。

【0102】

【実施例2（x=0.4、 $\lambda_{LED}=420nm$ 、 $\Lambda_q=570nm$ ）】

ZnS組成x=0.4のZnS<sub>0.4</sub>Se<sub>0.6</sub>単結晶から切り出した厚み200ミクロン、面方位（100）のZnSSe基板をZn雰囲気中1000℃で熱処理した。熱処理は青色光の吸収係数を調整するために行った。このZnSSe基板を両面ミラー研磨して厚み100ミクロンにした。このZnSSe基板をスクライブブレイクして、300ミクロン角・厚み100ミクロンのZnSSe蛍光板を作製した。

【0103】

またサファイヤ基板を使用したInGaN活性層を持つ発光波長420nmの青色LEDチップを準備した。このLEDチップを図4にあるように、フリップチップ型に実装し、LEDの上側（サファイヤ基板の上側）にZnSSe蛍光板を透明樹脂を介して張り付けた。図4において、大きい $\Gamma$ 型リード24、小さい $\Gamma$ 型リード25を組み合わせている。リードは複雑な組み合わせになっており、大 $\Gamma$ リード24の孔に小 $\Gamma$ リード25が挿入されるようになっている。 $\Gamma$ 型のリード24には窪み26があり、その中にInGaN-LED27が実装される。サファイヤ基板のInGaNなので電極30、32はエピタキシャル成長面の方に設けられる。

【0104】

通常は図1のように2本のワイヤによって電極とリードを接続するのであるが、ここではワイヤボンディングではなくて、電極30を大 $\Gamma$ 型リード24に、電極32を小 $\Gamma$ 型リード25に裏返して付けている。リード24、25は相互に浸透し合っているが接触していない。InGaN-LED27は裏返しなので青色光はサファイヤ基板の方から上に向かって発射される。サファイヤ基板の上にZnSSe蛍光板28が載っている。窪み26には拡散剤（SiC粉末）を分散した透明樹脂が充填してある。それらをモールド樹脂36でモールドし砲弾型の発光素子を製作した。それに通電すると、InGaN-LED27

から青色光が出て、それが蛍光板で黄色となる。それが透明樹脂で拡散されて広がってゆく。それによって色温度が5000Kの白色を得る事ができた。図5は青色光Bによって黄色光Yが励起され青色光Bと黄色光Yが混合して外部へ出てゆき白色となる様子を示す。

#### 【0105】

InGa<sub>0.45</sub>N-LEDを使いつつ、そのような低温の色温度の白色ができるのは一つには蛍光の波長が568nm (Ce-YAG) ではなくて569nm (ZnS<sub>0.4</sub>Se<sub>0.6</sub>) だからである。もう一つはInGa<sub>0.45</sub>N-LEDの波長を420nmと短くしているからである。

#### 【0106】

[実施例3 (x=0.25、λ<sub>LED</sub>=440nm、λ<sub>q</sub>=575nm)]

実施例2のZnSの組成比xを0.25に変え、また青色LEDの発光波長を440nmにし、他は同様にして、図4に示すような白色発光素子を作製した。この白色発光素子に通電して発光させたところ、色温度3500Kの白色を得ることができた。

#### 【0107】

##### 【発明の効果】

本発明は、410nm～460nmで発光するInGa<sub>0.45</sub>N-LEDを青色光源とし、570nm～580nmに中心波長をもつ蛍光を発するZnSSeバルク結晶蛍光板を用い、青色LEDの青色光の一部を蛍光板によって黄色光に変換し青色と合成することによって白色を発生する白色発光素子を与える。YAG/InGa<sub>0.45</sub>N-LEDよりも低い色温度の白色を作り出すことができる。5000Kより低い色温度の白色を合成することもできる。InGa<sub>0.45</sub>N-LEDを使うので小型、軽量で、劣化が少なく長寿命である。二つの色の組み合わせなので演色性は良くない。しかし高輝度で低色温度の白色を発生するので液晶バックライトなどに用いることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】 CeドープYAG蛍光剤を分散させた透明樹脂によって青色発光InGa<sub>0.45</sub>N-LEDを囲んでLEDの青とYAGの黄色の組み合わせによって高い色温度の白色を生成できる従来例▲1▼にかかる砲弾型にした白色LED (YAG/InGa<sub>0.45</sub>N-LED) の構造を示す断面図。

【図2】 Al、Ga、In、Br、Cl、Iの何れかをドーパントとして含むZnSe基板上にZnCdSeエピタキシャル層を形成し、ZnCdSe発光部からの青色によってZnSe基板の不純物を励起して黄色を発生させZnCdSeの青色とSA発光の黄色を組み合わせることによって白色を生成する従来例▲2▼にかかる白色LED (ZnSe/ZnCdSe) の構造を示す断面図。

【図3】 白色をLEDの青色と蛍光の黄色との組み合わせによって生成する白色発光素子の白色の原理を説明するための色度図。

【図4】 波長の短い青色を発生するInGa<sub>0.45</sub>N-LEDとAl、Ga、In、Br、Cl、Iの何れかをドーパントとして含むZnSSe蛍光板とを組み合わせ、InGa<sub>0.45</sub>N-LEDの青色によってZnSSe蛍光板を励起して黄色を発生させ5000K以下の色温度の白色を発生させることのできる本発明の白色LEDの構造を示す断面図。

【図5】 InGa<sub>0.45</sub>N-LEDの青色光によって、ZnSSe蛍光板を励起し黄色の蛍光を発生し、青色光と黄色光を混合することによって白色を得る本発明の原理を説明する図4のLED、蛍光材の部分の拡大断面図。

##### 【符号の説明】

- 2 Γ型リード
- 3 凹部
- 4 InGa<sub>0.45</sub>N-LED
- 5 YAG蛍光剤を分散させた樹脂
- 6 電極
- 7 電極

10

20

30

40

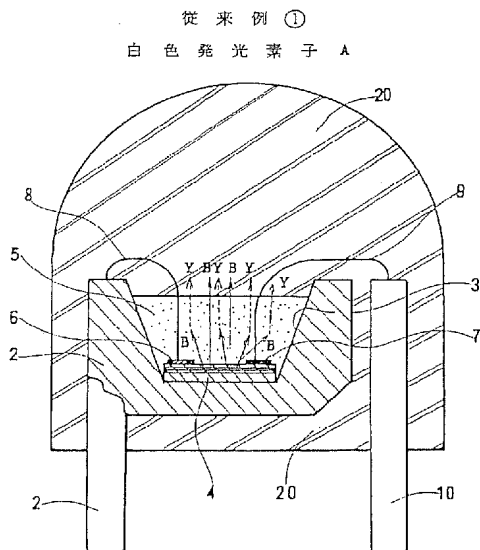
50



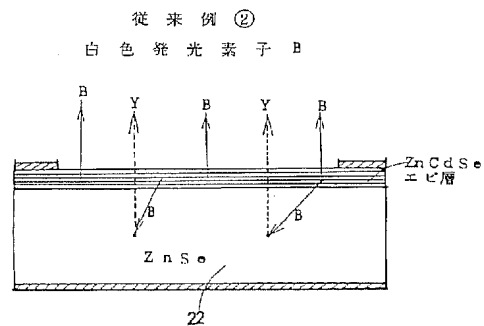
- 8 ワイヤ
- 9 ワイヤ
- 10 直線リード
- 20 透明樹脂
- 22 不純物ドーパ ZnSe 基板
- 24  $\Gamma$ 型リード
- 25  $\Gamma$ 型リード
- 26 凹部
- 27 InGaN-LED
- 28 ZnSSe 蛍光板
- 29 拡散剤を分散した透明樹脂
- 30 電極
- 32 電極
- 36 モールド樹脂

10

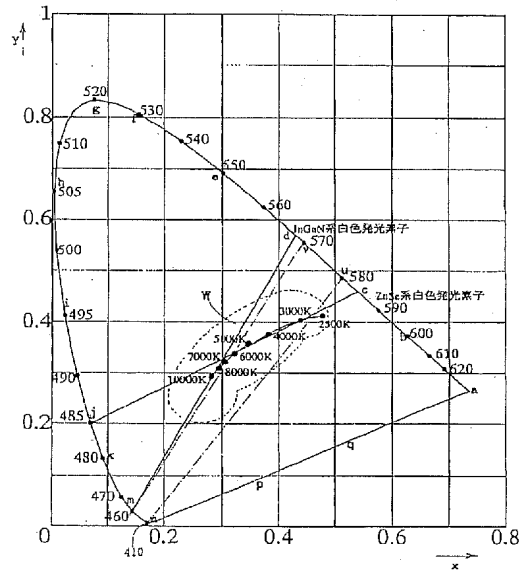
【図 1】



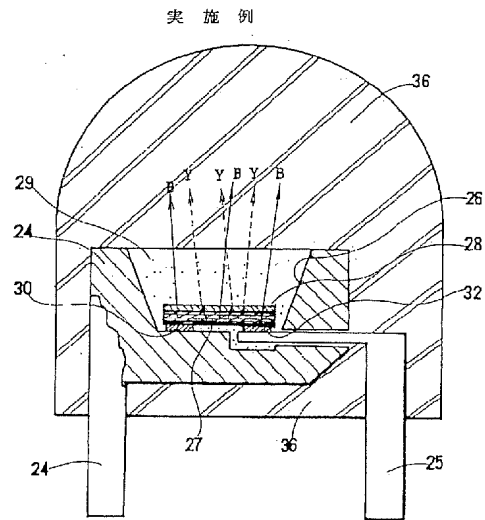
【図 2】



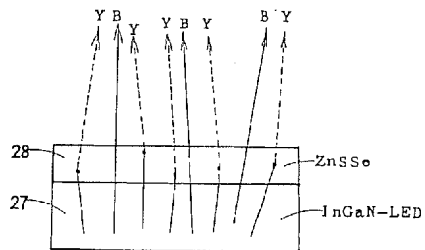
【図 3】



【図 4】



【図 5】



---

フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 2000-261034 (JP, A)  
特開 2000-82845 (JP, A)  
特開 2000-22222 (JP, A)  
特開 2000-150961 (JP, A)

- (58) 調査した分野(Int. Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
H01L 33/00

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-347588

(43)Date of publication of application : 05.12.2003

(51)Int.Cl.

H01L 33/00  
C09K 11/08  
C09K 11/62  
C09K 11/88

(21)Application number : 2002-153447

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 28.05.2002

(72)Inventor : FUJIWARA SHINSUKE

## (54) WHITE-LIGHT EMITTING DEVICE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a durable, small, lightweight white-light emitting device that can generate a low color-temperature white color.

**SOLUTION:** A fluorescent screen of a massive ZnSSe including  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup> or more of either one of Al, Ga, In, Br, Cl, and I is combined with InGaN-LED that generates a blue color of 410 nm-460 nm to excite the ZnSSe fluorescent screen by the blue so as to generate a yellow color, and then the blue and the yellow generated are synthesized into a white color. The ZnSSe is turned massive, does not absorb water, and thus does not deteriorate. The InGaN-LED is durable, and the massive ZnSSe does not deteriorate, which will produce a durable white-light emitting device.

